

15

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. August 2004 (26.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/071624 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: B01D 53/14,
C10L 3/10, C07C 7/11, C10K 1/14, C10G 21/20, B01D
11/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000601

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Januar 2004 (24.01.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 06 254.8 14. Februar 2003 (14.02.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE);
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSSMANN,
Christoph (DE/US); 295 Maple Glade, The Wood-
lands, TX 77381 (US); ASPRION, Norbert (DE/DE);
Schwarzwaldstr. 25, 68163 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GL, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

--- mit internationalem Recherchenbericht
--- mit gelderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ABSORBING AGENT AND METHOD FOR ELIMINATING ACID GASES FROM FLUIDS

(54) Bezeichnung: ABSORPTIONSMITTEL UND VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG SAURER GASE AUS FLUIDEN

(57) Abstract: Disclosed is an absorbing agent for eliminating acid gases from fluids. Said absorbing agent comprises a) at least one tertiary alkanolamine, and b) an amine selected among hydroxyethylpiperazine, bis(hydroxyethylpiperazine), or a mixture thereof.

(57) Zusammenfassung: Absorptionsmittel zur Entfernung von sauren Gasen aus Fluiden, umfassend a) mindestens ein tertiäres Alkanolamin und b) ein Amin, das ausgewählt ist unter Hydroxyethylpiperazin, Bis(hydroxyethylpiperazin) oder einem Gemisch

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Absorptionsmittel und ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden.

10 in zahlreichen Prozessen der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauer-
gase, wie z.B. CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN , COS oder Mercaptane als Verunreinigungen
enthalten. Bei diesen Fluidströmen kann es sich beispielsweise um Gasströme (wie
Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen, Raffineriegas oder
bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder
Erdöl, entstehende Reaktionsgase) oder um flüssige oder verflüssigte Kohlenwasser-
stoffströme (wie LPG (liquified petroleum gas) oder NGL (natural gas liquids)) handeln.
15 Bevor diese Fluide transportiert oder weiterverarbeitet werden können, muss der Sau-
ergasgehalt des Fluids deutlich reduziert werden. CO_2 muss beispielsweise aus Erd-
gas entfernt werden, da eine hohe Konzentration von CO_2 den Brennwert des Gases
reduziert. Außerdem kann CO_2 in Verbindung mit dem in Fluidströmen häufig mitge-
führten Wasser zu Korrosion an Leitungen und Armaturen führen.

20

Die Entfernung von Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unter-
schiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muss der Gehalt an
Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmit-
telbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn auch die Schwefelverbindungen
25 bilden mit dem vom Erdgas häufig mitgeführten Wasser Säuren, die korrosiv wirken.
Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenz-
werte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind
zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übelriechend
und, insbesondere Schwefelwasserstoff, toxisch.

30

Es ist bekannt, die unerwünschten sauren Gasbestandteile aus den Fluiden durch
Gaswäsche oder durch flüssig/flüssig-Extraktion mit wässrigen oder nicht wässrigen
Gemischen organischer Lösungsmittel als Absorptionsmittel zu entfernen. Dabei kom-
men sowohl physikalische als auch chemische Lösungsmittel in Betracht. Bekannte
35 physikalische Lösungsmittel sind beispielsweise Cycloctetramethylensulfon (Sulfolan),
N-Methylpyrrolidon und N-alkylierte Piperidone. Bei den chemischen Lösungsmitteln
haben sich insbesondere die wässrigen Lösungen von primären, sekundären und terti-
ären aliphatischen Aminen bzw. Alkanolaminen wie Monoethanolamin (MEA), Dietha-
nolamin (DEA), Monomethylethanolamin (MMEA), Diethylethanolamin (DEEA),
40 Triethanolamin (TEA), Diisopropanolamin (DIPA) und Methyl-diethanolamin (MDEA)

technisch bewährt. Primäre und sekundäre Amine können mit CO_2 unter Bildung von Carbamaten reagieren. Die Bildung von Carbamaten erfolgt in der Regel in einer schnellen Reaktion.

- 5 Im Gegensatz zu primären und sekundären Alkanolaminen reagieren tertiäre Alkanolamine nicht direkt mit CO_2 , da das Amin voll substituiert ist. Vielmehr wird CO_2 in einer langsamen Reaktion mit dem tertiären Alkanolamin und mit Wasser zu Bicarbonat umgesetzt. Tertiäre Amine eignen sich daher insbesondere für eine selektive Entfernung von H_2S aus Gasgemischen, die CO_2 und H_2S enthalten. Wegen der langsamen
10 Reaktion des Kohlendioxids muss bei der Gaswäsche der Waschprozess mit tertiären Alkanolaminlösungen mit einem hohen Flüssigkeit/Gas-Verhältnis bei entsprechend hohem Lösungsmittelumlauf durchgeführt werden. Daher wurde versucht, die Absorptionsrate von CO_2 in wässrigen Lösungen von tertiären Alkanolaminen durch Zugabe weiterer Verbindungen, die als Aktivatoren oder Promotoren bezeichnet werden, zu
15 erhöhen (DE-A 15 42 415, DE-A 10 94 428, EP-A 0 160 203).

- Eine der wirksamsten Absorptionsflüssigkeiten zur Entfernung von CO_2 und H_2S aus einem Gasstrom ist eine wässrige Lösung von Methyldiethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder -aktivator. Ein derartiges Absorptionsmittel ist
20 bekannt aus US 4,336,233; EP 359991, WO 00/66249 und WO 00/00271.

- In der US 5,618,506 ist ein Verfahren zur Entfernung von CO_2 aus einem Verbrennungsgas unter Verwendung eines Absorptionsmittels beschrieben, das ein Gemisch aus einem sekundären und einem tertiären Amin enthält. Bei dem tertiären Amin kann
25 es sich um N-Methyldiethanolamin handeln und als sekundäres Amin werden Piperazin und an den Ringkohlenstoffatomen alkylsubstituierte Piperazine verwendet. Piperazine, die an dem oder den Stickstoffatomen substituiert sind, werden dagegen nicht in Betracht gezogen.

- 30 Die WO 99/02244 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Gasströmen unter Verwendung eines Absorptionsmittels, das ein Gemisch aus einem sekundären Alkanolamin, insbesondere Di-ethanolamin, und einem tertiären Alkanolamin, insbesondere Triethanolamin, enthält. Piperazinverbindungen werden nicht in Betracht
35 gezogen.

Die US 5,098,681 und US 5,262,139 beschreiben Verfahren zur Entfernung von SO_2 aus Gasströmen, wobei Hydroxyethylpiperazin oder Bis(hydroxyethylpiperazin) als Absorptionsmittel verwendet wird.

Den Verfahren des Standes der Technik ist gemeinsam, dass sie nach wie vor hohen Energieaufwand und hohen Lösungsmittelumlauf erfordern. Zudem müssen Teile der Anlage aus Edelstahl gebraut werden, was zu hohen Anlagenkosten führt. Um hier eine Verbesserung zu erzielen, sind Absorptionsmittel mit höherer Absorptionskapazität und höherer Absorptionsgeschwindigkeit erforderlich, bei gleichzeitig verbessertem Korrosionsschutz.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Absorptionsmittel mit höherer Absorptionskapazität und höherer Absorptionsgeschwindigkeit zu Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe mit einem Absorptionsmittel gelöst wird, das ein tertiäres Amin und Hydroxyethylpiperazin oder Bis(hydroxyethylpiperazin) enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Absorptionsmittel zur Entfernung von sauren Gasen aus Fluiden, insbesondere Gasströmen, das umfasst:

- a) mindestens ein tertiäres Alkanolamin (Aminkomponente a) und
- b) ein Amin, das ausgewählt ist unter Hydroxyethylpiperazin, Bis(hydroxyethylpiperazin) oder einem Gemisch davon (Aminkomponente b).

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Entfernung saurer Gase aus Fluiden, bei dem man in einem Absorptionsschritt einen die sauren Gase enthaltenden Fluidstrom mit dem erfindungsgemäßen wässrigen Absorptionsmittel in Kontakt bringt, wobei man einen an sauren Gasen angereicherten Fluidstrom und ein mit sauren Gasen angereichertes Absorptionsmittel erhält.

Weiterhin bestand die Aufgabe darin ein Absorptionsmittel-Konzentrat bereit zustellen, aus dem das Absorptionsmittel durch Wasserzugabe einfach herstellbar ist.

Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Verfahrensablaufs einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einstufiger Absorption.

Fig. 2 eine schematische Darstellung des Verfahrensablaufs einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit zweistufiger Absorption.

Fig. 3 die relative CO_2 -Gleichgewichtsbeladung eines erfindungsgemäßen Absorptionsmittels relativ zu einem Absorptionsmittel des Standes der Technik.

Fig. 4 die relative H_2S -Gleichgewichtsbeladung eines erfindungsgemäßen Absorptionsmittels relativ zu einem Absorptionsmittel des Standes der Technik.

Bei dem tertiären Alkanolamin kann es sich um ein Trialkanolamin, Alkyldialkanolamin oder Dialkyfalkanolamin handeln. Die Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und weisen im allgemeinen ein bis vier Kohlenstoffatome auf. Die Alkanolgruppen weisen im allgemeinen zwei bis vier Kohlenstoffatome auf. Beispiele für tertiäre Alkanolamine sind: Triethanolamin, Tributanolamin, Diethanolamin, Diethylethanolamin, Dimethylethanolamin, Dimethylpropanolamin und vorzugsweise Methyldiethanolamin (MDEA).

Vorzugsweise kann das erfindungsgemäße Absorptionsmittel auch Piperazin als zusätzlichen Aktivator enthalten.

Hydroxyethylpiperazin und Bis(hydroxyethylpiperazin) kommen vorzugsweise im Gemisch zur Anwendung.

Der gesamte Amingehalt des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels liegt im Allgemeinen im Bereich von 20 - 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 60 Gew.-% und insbesondere 20 - 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels.

Die Konzentration der Aminkomponente a) liegt im Allgemeinen im Bereich von 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 55 Gew.-%, und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels.

Die Konzentration der Aminkomponente b) liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 8 Gew.-% und insbesondere 1 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels.

Falls Piperazin (Aminkomponente c)) zur Anwendung kommt, ist es im Absorptionsmittel in einer Konzentration von 1 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 - 20 Gew.-% und insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels, enthalten. Der Anteil der Aminkomponente a) reduziert sich dann entsprechend, so dass die gesamte Anteil der Komponenten a) und c) am Gesamtgewicht des Absorptionsmittels in den für Komponente a) angegebenen Bereichen bleibt. Der Rest auf 100 Gew.-% kann Wasser sein.

Das Absorptionsmittel kann auch weitere zur Abstraktion von sauren Gasen geeignete Amine enthalten, beispielsweise Diethanolamin, Monomethylethanolamin, Diisopropylamin, 3-Methylaminopropylamin etc (Aminkomponente d)). Wenn vorhanden, kann die Aminkomponente d) in einer Menge von etwa 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels, enthalten sein. Der Anteil der Aminkomponente a) reduziert sich dann entsprechend, so dass die gesamte Anteil der Komponenten a), c) und d) am Gesamtgewicht des Absorptionsmittels in den für Komponente a) angegebenen Bereichen bleibt.

- 10 Die Aminkomponenten b) und c) werden besonders günstig in Form einer Mischung bereitgestellt, die wie folgt zusammengesetzt ist.

	Hydroxyethylpiperazin:	40 Gew.-% (35-45)
	Bis(hydroxyethylpiperazin):	20 Gew.-% (15-25)
15	Piperazin:	15 Gew.-% (10-20)
	Wasser:	Rest auf 100%

Ein derartiges Gemisch fällt beispielsweise als Reaktionsaustzug bei der Hydroxyethylpiperazin-Synthese an und wird als CHEP (Crude Hydroxyethylpiperazin) bezeichnet.

- 20 Das Absorptionsmittel kann auch physikalische Lösungsmittel enthalten, wie Sulfolan, N-Methylpyrrolidon oder N-alkylierte Piperidone. Wenn vorhanden, können die physikalischen Lösungsmittel in einer Menge von etwa 5 – 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels, enthalten sein.

- 25 Das Absorptionsmittel kann auch Additive, wie Korrosionsinhibitoren, Enzyme etc. enthalten. Im allgemeinen liegt die Menge an derartigen Additiven im Bereich von etwa 0,01-3 Gew.-% des Absorptionsmittels.

- 30 Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel ist geeignet zur Behandlung von Fluiden, insbesondere Gasströmen aller Art. Bei den sauren Gasen handelt es sich insbesondere um CO₂, H₂S, COS und Mercaptane. Außerdem können auch SO₂, SO₃, CS₂ und HCN entfernt werden. Fluide, welche die sauren Gase enthalten, sind einerseits Gase, wie Erdgas, Synthesegas, Koksofengas, Kohlevergasungsgas, Kreisgas, Deponiegase und Verbrennungsgase, und andererseits mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbare Flüssigkeiten, wie LPG (Liquefied Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids). Die Fluidströme können neben einem oder mehreren der genannten sauren Gase weitere inerte Gasbestandteile, die von dem Absorptionsmittel nicht in nennenswertem Maße absorbiert werden, enthalten. Beispiele sind leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₁-C₄-Kohlenwasserstoffe, wie Methan, ferner Stickstoff und
- 40

Wasserstoff. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Entfernung von CO_2 und H_2S geeignet.

5 Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel ist zur Entfernung von sauren Gasen (im folgenden auch als saure Gasbestandteile bezeichnet) aus Gasen, die von dem Absorptionsmittel nicht selbst absorbiert werden und zur Extraktion saurer Gase aus Flüssigkeiten, die mit dem Absorptionsmittel im Wesentlichen nicht mischbar sind, geeignet. Nachfolgend werden der prinzipielle Verfahrensablauf für eine Gaswäsche sowie mögliche Varianten, die im Umfang der vorliegenden Erfindung liegen, beschrieben. Das Verfahren ist vom Fachmann problemlos auf Flüssigkeiten übertragbar. Die
10 Regenerierung des Absorptionsmittels ist bei Flüssigkeiten und Gasen identisch.

Das an sauren Gasbestandteilen reiche Ausgangsgas (Rohgas) wird in einem Absorptionsschritt in einem Absorber in Kontakt mit dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel gebracht, wodurch die sauren Gasbestandteile zumindest teilweise ausgewaschen werden.
15

Als Absorber fungiert vorzugsweise eine in üblichen Gaswäscheverfahren eingesetzte Waschvorrichtung. Geeignete Waschvorrichtungen sind beispielsweise Füllkörper, Packungs- und Bodenkolonnen, Membrankontaktoren, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturi-Wäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen, besonders bevorzugt Packungs- und Füllkörperkolonnen. Die Behandlung des Fluidstroms mit dem Absorptionsmittel erfolgt dabei bevorzugt in einer Kolonne im Gegenstrom. Das Fluid wird dabei im Allgemeinen in den unteren Bereich
20 und das Absorptionsmittel in den oberen Bereich der Kolonne eingespeist.

Die Temperatur des Absorptionsmittels beträgt im Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 40 bis 100°C, bei Verwendung einer Kolonne beispielsweise 40 bis 70°C am Kopf der Kolonne und 50 bis 100°C am Boden der Kolonne. Der Gesamtdruck beträgt im
30 Absorptionsschritt im Allgemeinen etwa 1 bis 120 bar, bevorzugt etwa 10 bis 100 bar. Es wird ein an sauren Gasbestandteilen armes, d.h. ein an diesen Bestandteilen abgereichertes Produktgas (Reingas) und ein mit sauren Gasbestandteilen beladenes Absorptionsmittel erhalten.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann einen oder mehrere, insbesondere zwei, aufeinanderfolgende Absorptionsschritte umfassen. Die Absorption kann in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden, wobei das die sauren Gasbestandteile enthaltende Rohgas in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom des Absorptionsmittels in Kontakt gebracht wird. Das Absorptionsmittel, mit dem das Rohgas in Kontakt gebracht wird, kann bereits teilweise mit sauren Gasen beladen sein,
40

d.h. es kann sich beispielsweise um ein Absorptionsmittel, das aus einem nachfolgenden Absorptionsschritt in den ersten Absorptionsschritt zurückgeführt wurde, oder um teilregeneriertes Absorptionsmittel handeln. Bezüglich der Durchführung der zweistufigen Absorption wird Bezug genommen auf die Druckschriften EP-A 0 159 495, 1998 001 003 774

5 EP-A 0 20 190 434, EP-A 0 359 991 und WO 00100271.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass das die sauren Gase enthaltende Fluid zunächst in einem ersten Absorptionsschritt mit dem Absorptionsmittel bei einer Temperatur von 40 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 90°C und insbesondere 60 bis 90°C behandelt wird. Das an sauren Gasen abgereicherte Fluid wird dann in einem zweiten Absorptionsschritt mit dem Absorptionsmittel bei einer Temperatur von 30 bis 90°C, bevorzugt 40 bis 80°C und insbesondere 50 bis 80°C, behandelt. Dabei ist die Temperatur um 5 bis 20°C niedriger als in der ersten Absorptionsstufe.

15 Aus dem mit den sauren Gasbestandteilen beladenen Absorptionsmittel können die sauren Gasbestandteile in üblicher Weise (analog zu den nachfolgend zitierten Publikationen) in einem Regenerationsschritt freigesetzt werden, wobei ein regeneriertes Absorptionsmittel erhalten wird. Im Regenerationsschritt wird die Beladung des Absorptionsmittels verringert und das erhaltene regenerierte Absorptionsmittel wird vor-
20 zugsweise anschließend in den Absorptionsschritt zurückgeführt.

25 Im Allgemeinen beinhaltet der Regenerationsschritt mindestens eine Druckentspannung des beladenen Absorptionsmittels von einem hohen Druck, wie er bei der Durchführung des Absorptionsschritts herrscht, auf einen niedrigeren Druck. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils und/oder einer Entspannungsturbine geschehen. Die Regeneration mit einer Entspannungsstufe ist beispielsweise beschrieben in den Druckschriften US 4,537,753 und US 4,553,984.

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile im Regenerationsschritt kann beispielsweise in einer Entspannungskolonne, z.B. einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flash-Behälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten, erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinandergeschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann in einer Vorentspannungskolonne bei hohem Druck, der typischerweise ca. 1,5 bar oberhalb des Partialdrucks der sauren Gasbestandteile im Absorptionsschritt liegt, und in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Die Regeneration mit zwei oder 30 mehr Entspannungsstufen ist beschrieben in den Druckschriften US 4,537,753, US 4,553,984, EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 und EP-A 0 121 109.

Eine Verfahrensvariante mit zwei Niederdruckentspannungsstufen (1 bis 2 bar absolut), bei der die in der ersten Niederdruckentspannungsstufe teilregenerierte Absorptionsflüssigkeit erwärmt wird, und bei der gegebenenfalls vor der ersten Niederdruckentspannungsstufe eine Mitteldruckentspannungsstufe vorgesehen wird, bei der auf mindestens 3 bar entspannt wird, ist in DE 100 28 637 beschrieben. Dabei wird die beladene Absorptionsflüssigkeit zunächst in einer ersten Niederdruckentspannungsstufe auf einen Druck von 1 bis 2 bar (absolut) entspannt. Anschließend wird die teilregenerierte Absorptionsflüssigkeit in einem Wärmetauscher erwärmt und dann in einer zweiten Niederdruckentspannungsstufe erneut auf einen Druck von 1 bis 2 bar (absolut) entspannt.

Die letzte Entspannungsstufe kann auch unter Vakuum durchgeführt werden, das beispielsweise mittels eines Wasserdampfstrahlers, gegebenenfalls in Kombination mit einem mechanischen Vakuumerzeugungsapparat, erzeugt wird, wie beschrieben in EP-A 0 159 495, EP-A 0 202 600, EP-A 0 190 434 und EP-A 0 121 109 (US 4,551,158).

Wegen der optimalen Abstimmung des Gehalts an den Aminkomponenten weist das erfindungsgemäße Absorptionsmittel eine hohe Beladbarkeit mit sauren Gasen auf, die auch leicht wieder desorbiert werden können. Dadurch können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Energieverbrauch und der Lösungsmittelumlauf signifikant reduziert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand der Figuren 1 und 2 erläutert.

In Figur 1 ist schematisch eine Vorrichtung dargestellt, bei der die Absorptionsstufe einstufig und die Entspannungsstufe zweistufig durchgeführt werden. Das Feedgas wird über Leitung 1 in den unteren Bereich des Absorbers 2 eingespeist. Beim Absorber 2 handelt es sich um eine Kolonne, die mit Füllkörpern gepackt ist, um den Massen- und Wärmeaustausch zu bewirken. Das Absorptionsmittel, bei dem es sich um regeneriertes Absorptionsmittel mit einem geringen Restgehalt an sauren Gasen handelt, wird über die Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 im Gegenstrom zu dem Feedgas aufgegeben. Das an sauren Gasen abgereicherte Gas verlässt den Absorber 2 über Kopf (Leitung 4). Das mit sauren Gasen angereicherte Absorptionsmittel verlässt den Absorber 2 am Boden über Leitung 5 und wird in den oberen Bereich der Hochdruck-Entspannungskolonnen 6 eingeleitet, die im Allgemeinen bei einem Druck betrieben wird, der oberhalb des CO_2 -Partialdrucks des dem Absorber zugeführten Rohgases liegt. Die Entspannung des Absorptionsmittels erfolgt im Allgemeinen mit

Hilfe üblicher Vorrichtungen, beispielsweise eines Stand-Regelventils, einer hydraulischen Turbine oder einer umgekehrt laufenden Pumpe. Bei der Entspannung wird der größte Teil der gelösten nicht-sauren Gase sowie ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt. Diese Gase werden über Leitung 7 aus der Hochdruck-Entspannungskolonne 6 über Kopf ausgeschleust.

Das Absorptionsmittel, das nach wie vor mit dem Großteil der sauren Gase beladen ist, verlässt die Hochdruck-Entspannungskolonne über Leitung 8 und wird im Wärmetauscher 9 aufgeheizt, wobei ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt werden kann.

Das aufgeheizte Absorptionsmittel wird in den oberen Bereich einer Niederdruck-Entspannungskolonne 10 eingeleitet, die mit einer Füllkörperpackung ausgerüstet ist, um eine große Oberfläche zu erzielen und so die Freisetzung des CO_2 und die Einstellung des Gleichgewichts zu bewirken. In der Niederdruck-Entspannungskolonne 10 werden der größte Teil des CO_2 und das H_2S praktisch vollständig durch Flashen freigesetzt. Das Absorptionsmittel wird auf diese Weise gleichzeitig regeneriert und abgekühlt. Am Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonne 10 ist ein Rückflusskühler 11 mit einem Auffangbehälter 12 vorgesehen, um die freigesetzten sauren Gase zu kühlen und einen Teil des Dampfes zu kondensieren. Die Hauptmenge des sauren Gases verlässt den Rückflusskühler 11 über Leitung 13. Das Kondensat wird mittels Pumpe 14 auf den Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonne 10 zurückgepumpt. Das regenerierte Absorptionsmittel, das noch einen geringen Teil des CO_2 enthält, verlässt die Niederdruck-Entspannungskolonne 10 am Boden über Leitung 15 und wird mittels Pumpe 16 über Leitung 3 auf den Kopf des Absorbers 2 aufgegeben. Über Leitung 17 kann Frischwasser zum Ausgleich des mit den Gasen ausgetragenen Wassers eingespeist werden.

Figur 2 zeigt schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines zweistufigen Absorbers und einer zweistufigen Entspannung. Der Absorber umfasst den Rohabsorber 1 und den Reinabsorber 2. Das Feedgas wird über Leitung 3 in den unteren Bereich des Rohabsorbers 1 eingespeist und im Gegenstrom mit regeneriertem Absorptionsmittel behandelt, das über Leitung 4 auf den Kopf des Rohabsorbers 1 aufgegeben wird und noch etwas saure Gase enthält. Auf den Kopf des Reinabsorbers 2 wird über Leitung 5 regeneriertes Absorptionsmittel aufgegeben, das im Wesentlichen keine sauren Gase mehr enthält. Beide Teile des Absorbers enthalten eine Packung, um den Massen- und Wärmeaustausch zwischen Rohgas und Absorptionsmittel zu bewirken. Das behandelte Gas verlässt den Reinabsorber 2 über Kopf (Leitung 6). Das mit sauren Gasen beladene Absorptionsmittel wird am Boden des Rohabsorbers 1 ausgetragen und über Leitung 7 in den oberen Bereich der Hochdruck-Entspannungskolonne 8 eingespeist. Die Kolonne 8 ist mit einer Packung ausgerüstet und wird bei einem Druck betrieben, der zwischen dem

Druck im Absorber und der nachfolgenden Niederdruck-Entspannungskolonie 11 liegt. Die Entspannung des mit sauren Gasen beladenen Absorptionsmittels erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, beispielsweise eines Stand-Regelventils, einer hydraulischen Turbine oder einer umgekehrt laufenden Pumpe. Bei der Hochdruckentspannung wird
5 der größte Teil der gelösten nicht-sauren Gase sowie ein kleiner Teil der sauren Gase freigesetzt. Diese Gase werden über Leitung 9 aus der Hochdruck-Entspannungskolonie 8 über Kopf ausgeschleust.

Das Absorptionsmittel, das nach wie vor mit dem Großteil der sauren Gase beladen ist, verlässt die Hochdruck-Entspannungskolonie 8 über Leitung 10 und wird in den oberen Bereich der Niederdruck-Entspannungskolonie 11 eingespeist, wo der größte Teil des CO_2 und H_2S durch Flashen freigesetzt werden. Das Absorptionsmittel wird auf diese Weise regeneriert. Die Niederdruck-Entspannungskolonie 11 ist mit einer Packung ausgestattet, um eine große Oberfläche für den Wärme- und Massenübergang bereitzustellen. Am Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonie 11 ist ein Rückflusskühler 12 mit Kondensatbehälter 13 vorgesehen, um die über Kopf aus der Niederdruck-Entspannungskolonie 11 austretenden sauren Gase zu kühlen und einen Teil des Dampfes zu kondensieren. Das nicht kondensierte Gas, das die Hauptmenge der sauren Gase enthält, wird über Leitung 14 ausgetragen. Das Kondensat aus dem Kondensatbehälter 13 wird über Pumpe 15 auf den Kopf der Niederdruck-Entspannungskolonie 11 aufgegeben.
10
15
20

Das teilregenerierte Absorptionsmittel, das noch einen Teil der sauren Gase enthält, verlässt die Niederdruck-Entspannungskolonie 11 am Boden über Leitung 16 und wird
25 in zwei Teilströme aufgespalten. Der größere Teilstrom wird über Pumpe 17 und Leitung 4 auf den Kopf des Rohabsorbers 1 aufgegeben, wohingegen der kleinere Teil über Leitung 18 mittels Pumpe 19 im Wärmetauscher 20 aufgeheizt wird. Das aufgeheizte Absorptionsmittel wird dann in den oberen Bereich des Strippers 21 eingespeist, der mit einer Packung ausgestattet ist. Im Stripper 21 wird der größte Teil des absorbierten CO_2 und H_2S mittels Dampf ausgestrippt, welcher im Reboiler 22 erzeugt und in den unteren Bereich des Strippers 21 eingespeist wird. Das den Stripper 21 am Boden über Leitung 23 verlassende Absorptionsmittel weist einen nur geringen Restgehalt an sauren Gasen auf. Es wird über den Wärmetauscher 20 geleitet, wobei das aus der Niederdruck-Entspannungskolonie 11 kommende, teilregenerierte Absorptionsmittel
30 aufgeheizt wird. Das gekühlte, regenerierte Absorptionsmittel wird mittels Pumpe 24 über Wärmetauscher 25 zurück auf den Kopf des Reinabsorbers 2 gepumpt. Über Leitung 26 kann auf den Kopf des Reinabsorbers 2 Frischwasser aufgegeben werden, um das durch die Gasströme ausgetragene Wasser zu ersetzen. Das aus dem Stripper 21 über Kopf austretendes Gas wird über Leitung 27 in den unteren Bereich der Niederdruck-Entspannungskolonie 11 eingespeist.
35
40

Beispiel 1

- Es wurden Berechnungen mit einem Phasengleichgewichtsmodell (Pitzer-Modell; Kenneth S. Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2nd Ed., CRC-Press, 1991, Chapt. 3, Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation; die Parameter des Modells wurden an Phasengleichgewichtsmessungen im System $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{MDEA}/\text{Piperazin}/\text{CHEP}$ angepasst) durchgeführt. Es wurde ein wässriges Absorptionsmittel zugrunde gelegt, das CHEP in steigenden Mengen gelöst in einer Mischung aus
- 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% MDEA und Wasser enthält. Figur 3 zeigt die relative CO_2 -Gleichgewichtsbeladung des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels im Verhältnis zur CO_2 -Gleichgewichtsbeladung eines Absorptionsmittels, das 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% MDEA und 60 Gew.-% Wasser enthält. Es ist ersichtlich, dass das erfindungsgemäße Absorptionsmittel im gesamten Bereich eine höhere Beladbarkeit mit CO_2 aufweist als das Vergleichsabsorptionsmittel. Durch Erhöhung des CHEP-Gehalts auf 10 Gew.-% kann die Beladbarkeit mit CO_2 bei den gewählten Bedingungen um etwa 35% erhöht werden.

Beispiel 2

- Die H_2S -Gleichgewichtsbeladung wurde analog zu Beispiel 1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Figur 4 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass das erfindungsgemäße Absorptionsmittel im gesamten Bereich eine höhere Beladbarkeit mit H_2S aufweist als das Vergleichsabsorptionsmittel.

Beispiel 3

- Es wurde die relative Stoffübergangsgeschwindigkeit von CO_2 in ein Absorptionsmittel, das 5 Gew.-% CHEP, 5 Gew.-% Piperazin, 30 Gew.-% MDEA und 60 Gew.-% Wasser enthält, im Verhältnis zur CO_2 -Stoffübergangsgeschwindigkeit eines Absorptionsmittels untersucht, das 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% MDEA und 60 Gew.-% Wasser enthält. Die Stoffübergangsgeschwindigkeit wurde in einer Laminarstrahlkammer mit Wasserdampf gesättigtem Sauerstoff bei 1 bar und 70°C , Strahldurchmesser 0,94 mm, Strahlänge 1-8 cm, Volumenstrom des Absorptionsmittels 1,8 ml/s, bestimmt und die Gasvolumina in Normalkubikmeter pro Oberfläche des Absorptionsmittels, Druck und Zeit ermittelt ($\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{bar}/\text{h}$).

- Unter hier verwendeten Bedingungen ($T = 70^\circ\text{C}$; $p\text{CO}_2 = 0,7$ bar) ergab sich eine CO_2 -Stoffübergangsgeschwindigkeit für das erfindungsgemäße Absorptionsmittel von
- 24,5 $\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{bar}/\text{h}$ und für das Vergleichsabsorptionsmittel von 17,4 $\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{bar}/\text{h}$.

Relativ zum Vergleichsabsorptionsmittel ergab sich damit eine um 40 % höhere Stoff-
übergangsgeschwindigkeit.

5 Dieses Gemisch wurde in einer gemäß Figur 1 arbeitenden Anlage im industriellen
Maßstab erprobt.

- 10 a) Aufgrund der höheren Beladungskapazität und -geschwindigkeit ließ sich eine
reduzierte LM-Umlaufmenge erreichen. Diese führte zu deutlich niedrigerem spe-
zifischen Energiebedarf für die Regenerierung. Die Reboiler duty steam flow ver-
änderte sich durch den Wechsel des Absorptionsmittels von 130 lb/h auf 90 lb/h.
- b) Gleichzeitig konnte in der bestehenden Anlage die Korrosionsneigung signifikant
reduziert werden. Der Fe-Gehalt im Absorptionsmittel erniedrigte sich durch den
Wechsel des Absorptionsmittels von 30 auf 5 ppm.

15

Patentansprüche

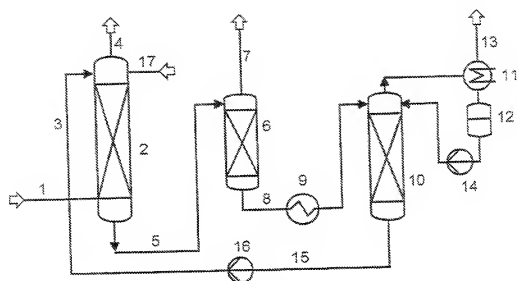
1. Absorptionsmittel zur Entfernung von sauren Gasen aus Fluiden, umfassend
 - 5 a) mindestens ein tertiäres Alkanolamin und
 - b) ein Amin, das ausgewählt ist unter Hydroxyethylpiperazin, Bis(hydroxyethylpiperazin) oder einem Gemisch davon.
- 10 2. Absorptionsmittel nach Anspruch 1, das als tertiäres Amin Methyldiethanolamin, Triethanolamin, Ethyldiethanolamin oder Diethylethanolamin oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Amine enthält.
3. Absorptionsmittel nach Anspruch 1 oder 2, das zusätzlich Piperazin umfasst.
15
4. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das Methyldiethanolamin, Piperazin und ein Gemisch aus Hydroxyethylpiperazin und Bis(hydroxyethylpiperazin) umfasst.
5. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Gesamtaminegehalt im Bereich von 20-70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels, liegt.
20
6. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Konzentration des Amins b) im Bereich von 1-10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels, liegt.
25
7. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das Piperazin in einer Menge im Bereich von 1-30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, umfasst.
30
8. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich ein weiteres zur Absorption von sauren Gasen geeignetes Amin oder ein physikalisches Lösungsmittel für saure Gase enthält.
- 35 9. Verfahren zur Absorption von sauren Gasen aus Fluidströmen, wobei man den Fluidstrom mit einem Absorptionsmittel gemäß einem der Ansprüche 1-8 in Kontakt bringt, wobei man einen an sauren Gasen angereicherten Fluidstrom und ein mit sauren Gasen beladenes Absorptionsmittel erhält.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 29. Juni. 2004 (29.06.04) eingegangen,
ursprüngliche Ansprüche 1-9 durch neue Ansprüche 1-7 ersetzt]

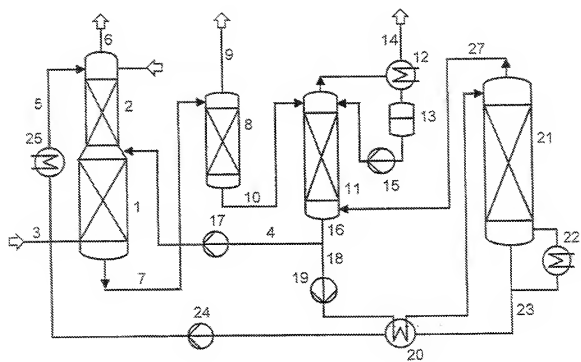
1. Absorptionsmittel zur Entfernung von sauren Gasen aus Fluiden, umfassend
 - 5 a) mindestens ein tertiäres Alkanolamin ausgewählt aus der Gruppe Methyldiethanolamin, Triethanolamin, Ethyldiethanolamin oder Diethylethanolamin und
 - b) ein Amin, das ausgewählt ist unter Hydroxyethylpiperazin, oder einem Gemisch von Hydroxyethylpiperazin und Bis(hydroxyethylpiperazin) und
 - 10 c) Piperazin.
2. Absorptionsmittel nach Anspruch 1, das Methyldiethanolamin, Piperazin und ein Gemisch aus Hydroxyethylpiperazin und Bis(hydroxyethylpiperazin) umfasst.
- 15 3. Absorptionsmittel nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Gesamtaminegehalt im Bereich von 20-70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels, liegt.
4. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Konzentration des Amins b) im Bereich von 1-10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Absorptionsmittels, liegt.
- 20 5. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das Piperazin in einer Menge im Bereich von 1-30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, umfasst.
- 25 6. Absorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich ein physikalisches Lösungsmittel für saure Gase enthält.
- 30 7. Verfahren zur Absorption von sauren Gasen aus Fluidströmen, wobei man den Fluidstrom mit einem Absorptionsmittel gemäß einem der Ansprüche 1-6 in Kontakt bringt, wobei man einen an sauren Gasen abgereicherten Fluidstrom und ein mit sauren Gasen beladenes Absorptionsmittel erhält.

FIG.1



2/4

FIG.2



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01D53/14 C10L3/10 C07C7/11 C10K1/14 C10G21/20 B01D11/04		
According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D C10L C07C C10K C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Creation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 581 026 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 2 February 1994 (1994-02-02) column 6, line 6 - line 55	1-4,8,9
X	US 4 336 233 A (APPL MAX ET AL) 22 June 1982 (1982-06-22) cited in the application column 6, line 66 -column 7, line 3; claims 1-4	1-3,8,9
X	US 5 620 940 A (BIRBARA PHILIP J ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) claim 4	1,2,8,9
A	DE 21 34 379 A (UNION CARBIDE CORP) 20 January 1972 (1972-01-20) page 6, paragraph 2	1,2,8,9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "C" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "D" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "G" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "H" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "I" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 May 2004		28/05/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer de Biasio, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/000661

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0581026	A	02-02-1994	US 5304361 A	19-04-1994
			CA 2099149 A1	27-12-1993
			DE 69305590 D1	28-11-1996
			DE 69305590 T2	27-02-1997
			EP 0581026 A1	02-02-1994
US 4336233	A	22-06-1982	DE 2551717 A1	02-06-1977
			AT 365942 B	25-02-1982
			AT 854176 A	15-07-1981
			BE 848483 A1	18-05-1977
			CA 1090098 A1	25-11-1980
			CS 219323 B2	25-03-1983
			ES 453391 A1	16-03-1978
			FR 2332049 A1	17-06-1977
			GB 1560905 A	13-02-1980
			JP 1355979 C	24-12-1986
			JP 52063171 A	25-05-1977
			JP 61019286 B	16-05-1986
US 5620940	A	15-04-1997	NL 7612855 A ,B,	23-05-1977
			US 5492683 A	20-02-1996
			US 5376614 A	27-12-1994
			DE 69305534 D1	21-11-1996
			DE 69305534 T2	20-02-1997
			EP 0673279 A1	27-09-1995
			JP 2635446 B2	30-07-1997
			JP 7509659 T	26-10-1995
DE 2134379	A	20-01-1972	WO 9413386 A1	23-06-1994
			BE 769797 A1	10-01-1972
			DE 2134379 A1	20-01-1972
			FR 2100475 A5	17-03-1972
			NL 7109521 A	17-01-1972

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01D53/14 C10L3/10 C07C7/11 C10K1/14 C10G21/20 B01D11/04		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01D C10L C07C C10K C10G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 581 026 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 2. Februar 1994 (1994-02-02) Spalte 6, Zeile 6 - Zeile 55	1-4, 8, 9
X	US 4 336 233 A (APPL MAX ET AL) 22. Juni 1982 (1982-06-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 66 - Spalte 7, Zeile 3; Ansprüche 1-4	1-3, 8, 9
X	US 5 620 940 A (BIRBARA PHILIP J ET AL) 15. April 1997 (1997-04-15) Anspruch 4	1, 2, 8, 9
A	DE 21 34 379 A (UNION CARBIDE CORP) 20. Januar 1972 (1972-01-20) Seite 6, Absatz 2	1, 2, 8, 9
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "C" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht wurden, ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. Mai 2004		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28/05/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 apo nl, Fax (+31-70) 340-6016		Bevollmächtigter Beauftragter de Biasio, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Atomzeichen

PCT/EP2004/000601

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0581026	A	02-02-1994	US 5304361 A	19-04-1994
			CA 2099149 A1	27-12-1993
			DE 69305590 D1	28-11-1996
			DE 69305590 T2	27-02-1997
			EP 0581026 A1	02-02-1994
US 4336233	A	22-06-1982	DE 2551717 A1	02-06-1977
			AT 365942 B	25-02-1982
			AT 854176 A	15-07-1981
			BE 848483 A1	18-05-1977
			CA 1090098 A1	25-11-1980
			CS 219323 B2	25-03-1983
			ES 453391 A1	16-03-1978
			FR 2332049 A1	17-06-1977
			GB 1560905 A	13-02-1980
			JP 1355979 C	24-12-1986
			JP 52063171 A	25-05-1977
			JP 61019286 B	16-05-1986
			NL 7612855 A ,B,	23-05-1977
US 5620940	A	15-04-1997	US 5492683 A	20-02-1996
			US 5376614 A	27-12-1994
			DE 69305534 D1	21-11-1996
			DE 69305534 T2	20-02-1997
			EP 0673279 A1	27-09-1995
			JP 2635446 B2	30-07-1997
			JP 7509659 T	26-10-1995
DE 2134379	A	20-01-1972	WO 9413386 A1	23-06-1994
			BE 769797 A1	10-01-1972
			DE 2134379 A1	20-01-1972
			FR 2100475 A5	17-03-1972
			NL 7109521 A	17-01-1972

